

Requested document:	JP11293479 click here to view the pdf document
---------------------	--

REGENERATION TREATMENT APPARATUS FOR ETCHANT AND ETCHING APPARATUS USING THE SAME

Patent Number: JP11293479
Publication date: 1999-10-26
Inventor(s): KOBAYASHI NORIYUKI; YONETANI AKIRA
Applicant(s): NISSO ENGINEERING KK
Requested Patent: ☐ [JP11293479](#)
Application Number: JP19980095836 19980408
Priority Number(s):
IPC Classification: C23F1/46; C23F1/08; H01L21/306
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a regeneration treatment apparatus for an etchant which may be efficiently operated even in continuous etching and an etching apparatus using the same.

SOLUTION: A treating vessel 16 for regeneration treatment of the etchant of an aq. phosphoric acid soln. contg. a silicon compd. by hydrogen fluoride has a heating means 33 for heating the etchant, an outlet for exhaust gases for discharging an evaporation gas, a condenser 35 disposed in correspondence to this outlet and an analyzing means 36 for analyzing the fluorine in the liquid condensed by this condenser 35.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293479

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶
C 2 3 F 1/46
1/08
H 0 1 L 21/306

識別記号
1 0 1

F I
C 2 3 F 1/46
1/08
H 0 1 L 21/306
E
J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-95836

(22) 出願日 平成10年(1998)4月8日

(71) 出願人 000227087

日曹エンジニアリング株式会社
東京都千代田区神田神保町1丁目6番1号

(72) 発明者 小林 範行

東京都千代田区神田神保町1丁目6番1号
日曹エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 米谷 章

東京都千代田区神田神保町1丁目6番1号
日曹エンジニアリング株式会社内

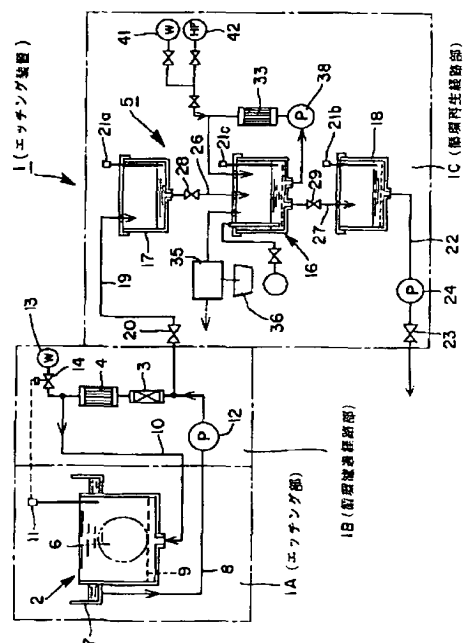
(74) 代理人 弁理士 山本 秀樹

(54) 【発明の名称】 エッチング液の再生処理装置及びそれを用いたエッチング装置

(57) 【要約】

【課題】 連続エッチングにおいても効率的に運転することが可能なエッチング液の再生処理装置及びそれを用いたエッチング装置を実現する。

【解決手段】 珪素化合物を含む磷酸水溶液のエッチング液をフッ化水素により再生処理する処理槽16が、エッチング液を加温する加熱手段33と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器35と、凝縮器35により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段36とを有している構成である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素化合物を含む燐酸水溶液のエッチング液をフッ化水素により再生処理する再生処理槽であって、

前記再生処理槽が、前記エッチング液を加温する加熱手段と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器と、前記凝縮器により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段とを有している、ことを特徴とするエッチング液の再生処理装置。

【請求項2】 珪素化合物を含む燐酸水溶液のエッチング液を再生処理する再生処理槽であって、

前記再生処理槽が、純水及びフッ化水素を槽内に導入する供給口と、前記エッチング液を加温する加熱手段と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器と、前記凝縮器により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段とを有している、ことを特徴とするエッチング液の再生処理装置。

【請求項3】 燐酸水溶液を入れるエッチング槽と、フィルターを経由するエッチング液の循環経路と、再生処理槽を経由するエッチング液の循環再生経路とを備え、

前記再生処理槽が、前記エッチング液を加温する加熱手段と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器と、前記凝縮器により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段とを有していると共に、前記再生処理槽又は循環再生経路の一部にフッ化水素を導入可能な供給部を有していることを特徴とするエッチング装置。

【請求項4】 前記循環再生経路において、前記再生処理槽の前後にそれぞれ受槽を有している請求項3に記載のエッチング装置。

【請求項5】 前記槽内底部側に不活性ガス又は水蒸気を導入するガス供給口を有している請求項3又は4に記載のエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板等の窒化珪素膜を燐酸水溶液でエッチングする量産ラインに好適な液再生処理装置及びそれを用いたエッチング装置に関する。

【0002】

【従来の技術】MOS型LSIの製造等における、半導体基板等にパターン形成された窒化珪素膜の選択エッチングとしては、熱燐酸水溶液を用いて、エッチング槽内のエッチング液を汙過循環し、エッチング液中のゴミ等の異物を除去しながら、エッチングを行う方法（米国特許第4,980,017号等）がある。この方法では、エッチング液を継続使用しているとエッチング生成物である珪素化合物が析出し、汉過部材であるフィルターの

目詰まり、処理槽及び循環経路における析出、固着が生じるため、エッチング液を定期的に交換する必要がある。また、このエッチングにおいては、燐酸濃度の他、エッチング生成物であるエッチング液中の珪素化合物濃度により、窒化珪素膜／二酸化珪素膜のエッチング選択比が変化する。エッチング選択比が大きい条件でエッチングを行う場合は、エッチング液中の珪素化合物濃度を高くしてエッチングを行うため、前記のフィルターの目詰まり等が特に問題となる。逆に、選択比が小さい条件でエッチングを行う場合は、エッチング液の交換頻度を高くすることが必要となる。

【0003】珪素化合物濃度の高くなったエッチング液を再生する方法としては、本出願人が先に開発したエッチング液をフッ化水素により処理する方法（米国特許第5,470,421号等）が知られている。この方法は、エッチングにより生成した珪素化合物をフッ化水素と反応させ、反応生成物である珪素フッ化物を水蒸気とともに除去しようとするものであるが、フッ化水素はエッチング選択比に影響を及ぼす物質であるので、再生処理の終了を確認するためには、珪素分の除去の状態とともに残留するフッ化水素濃度を測定する必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、燐酸をサンプリングして前記の測定を行うことは、煩雑なものである。即ち、危険な熱燐酸の取り扱い、燐酸の中和処理、分析における燐酸イオンの妨害等の問題がある。このため、フッ化水素処理工程の終点管理又工業的プロセスへの適用が容易ではなかった。

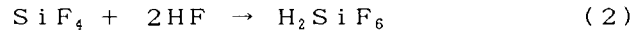
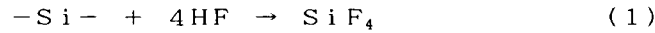
【0005】本発明者らは、以上の背景から工業的プロセスにおける、前記のフッ化水素処理による燐酸水溶液の再生方法及びその方法のエッチング装置への適用について種々検討してきた結果、連続エッチングにおいても効率的に運転することが可能なエッチング液の再生処理装置及びそれを用いたエッチング装置を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のエッチング液の再生処理装置は、珪素化合物を含む燐酸水溶液のエッチング液をフッ化水素により再生処理する再生処理槽であって、前記再生処理槽が、前記エッチング液を加温する加熱手段と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器と、前記凝縮器により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段とを有しているものである。また、本発明のエッチング装置は、前記した再生処理装置を用いてエッチングを連続運転可能に構成したものであり、燐酸水溶液を入れるエッチング槽と、フィルターを経由するエッチング液の循環経路と、再生処理槽を経由するエッチング液の循環再生経路とを備え、前記再生処理槽が、前記エッチング液を加温する加熱手段と、蒸発ガスを排出する排ガス用出口及び該出口に対応して設けられた凝縮器と、前記

凝縮器により凝縮された液中のフッ素を分析する分析手段とを有していると共に、前記再生処理槽又は循環再生経路の一部にフッ化水素を導入可能な供給部を有している。

【0007】以上の本発明は、前述のエッチング液の精製方法（米国特許第5,470,421号）を適用することができる、運転管理の容易な工業的装置を提供するものである。即ち、本発明のエッチング液の再生処理装置によれば、再生処理の終点を確認するための、煩雑な



前記四フッ化珪素及びフルオロ珪酸は、加温された高温エッチング液から水分が蒸発し、この蒸発する水分に同伴されて系外に除去される。フッ化水素の添加量等については、特開平9-45660号にも記載した如くフッ化水素が未反応で系外に留出しやすいので理論値よりも多く加える必要があり、連続的又は断続的に添加する。この場合、水分を純水又は水蒸気の形態で同時に加えるが、この添加量は除去しようとする珪素分（Si換算）に対して1千倍以上である。

【0009】本発明の再生処理装置は次のような運転条件で用いられる。まず、処理槽中のエッチング液にHFを加える。HFの添加は、フッ化水素ガスであってもよいし、フッ化水素と純水とを用いたフッ化水素酸としての添加であってもよい。HF及び／又は純水の添加は、通常、前記のように当該処理槽において行われるが、これに限られず、予めHF及び／又は純水を添加したエッチング液を当該処理槽に導入してもよい。そして、エッチング液を加熱手段により加温し、水蒸気とともに珪素フッ化物を留出させる。この場合、不活性ガス（及び／又は水蒸気）をエッチング中に吹き込み珪素フッ化物を効率よく留出させることが好ましい。留出ガスは、処理槽内から排ガスとして出口を通じて凝縮器に入り、凝縮器内で凝縮される。そして、凝縮液中のフッ素を分析し、分析値がゼロ又は規定値（例えば20ppm）以下になったら再生処理を終了する。排ガスの凝縮は、排ガス全部の凝縮であっても、分析に必要な一部の凝縮であってもよい。

【0010】また、本発明のエッチング装置は次のような運転条件で用いられる。エッチング槽及び循環経路の運転は従来と同じ。つまり、エッチング槽では半導体基板等のエッチング処理が行われ、循環経路ではエッチング槽内の磷酸水溶液の一部を連続的に抜き出し、経過した後、加温すると共に、純水を補給して、エッチング槽内へ戻す。これに対し、再生循環経路では、エッチング液の一部が再生処理槽に抜き入れられて、前述した再生処理装置と同様な要領で処理操作された後、エッチング槽に直接又は循環経路を通じて再びエッチング槽内へ戻される。この構造では、再生処理槽の前後に受槽を有していることが好ましく、その場合には次

作業となる熱磷酸中のフッ素イオン及び珪素分の分析を行う必要がなく、簡単な操作で終点管理を行うことができる。

【0008】なお、前記した精製方法において、エッチング液にフッ化水素を添加した場合の反応を正確に特定することはできないが、次式（1）及び（2）の反応式に従い、珪素化合物（式中、珪素化合物は「-Si-」と表す）は四フッ化珪素、更にはフルオロ珪酸に変化するものと推定される。

のようになる。エッチング槽の一部を連続的又は断続的に再生処理槽の前方にある前方側受槽に貯留する。そして、前方側受槽のエッチング液を再生処理槽に移し、上記要領にて再生処理した後、その再生されたエッチング液を再生処理槽の後方にある後方側受槽に移す。後方側受槽内のエッチング液は、連続的又は断続的にエッチング槽内へ戻される。

【0011】このような本発明のエッチング装置では、磷酸水溶液による窒化珪素膜のエッチングと併行して、循環再生経路における再生処理槽においてエッチング液の再生処理が行われるため、エッチング槽におけるエッチング液組成の変動を小さくすることができ、長時間にわたり一定なエッチングを行うことが可能となり、装置の稼働率を高めることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。なお、この形態は、好適な具体例であり、種々の限定が付けられているが、本発明の範囲を制約するものではない。

【0013】図1は本発明を適用したエッチング装置の全体構成図であり、図2は図1の再生処理装置部を拡大して示している。このエッチング装置1は、機械要素として、エッチング槽2を主体としたエッチング部1Aと、フィルター3及び加熱器4を主体としたエッチング液の循環経過経路部1Bと、再生処理装置5を主体としたエッチング液の循環再生経路部1Cとを備えている。

【0014】エッチング部1Aは、半導体ウエハ6等をエッチング槽2内にてエッチング処理する箇所である。エッチング槽2は、上外周に設けられた溢流堰7と、溢流堰7の底部に接続された配管8と、エッチング槽2の底部内に設けられた分散板9と、エッチング槽2の底部に接続された配管10と、図示を省略しているエッチング槽2の外周に設けられた加熱用ヒータ等と、エッチング液の温度を検出する温度コントローラ11等を備え、槽内にエッチング液が不図示の供給手段より充填される。ここで、分散板9は多数の小孔を有し、配管10の接続口と対向した状態にエッチング槽2の底部側に付設されている。配管8は、ポンプ12を介して循環経過経路部1Bに接続されている。温度コントローラ11は、

エッチング槽2のエッチング液の温度検出用及び後述する水注入部13の駆動制御用であり、この検出結果に基づいて前記加熱用ヒータを所定の温度にコントロールすると共に、検出温度に基づいて水注入部13の駆動を制御する。

【0015】循環迂過経路部1Bは、配管8を通じて取り出されてポンプ12を介して送られてくるエッチング液について、フィルター3により迂過した後、加熱器4により必要温度まで加温して再び配管10を通じてエッチング槽2の下部側へ圧送する。この循環過程では、純水が水注入部13から自動開閉弁14を介し必要に応じ迂過及び加温された配管10内のエッチング液中に適量だけ補充されて、槽内のエッチング液である磷酸水溶液の濃度が一定に保つよう調整される。要は、開閉弁14が流量調整式であり、温度コントローラ11の信号に基づいて水注入部13から純水の適量を補充する。

【0016】循環再生経路部1Cは、循環迂過経路部1Bに循環されているエッチング液の一部を断続的又は連続的に取り出して再生処理装置5により再生処理する箇所である。再生処理装置5は、再生処理槽16がメイン部となり、この前方側に設置された受槽17と、後方側に設置された受槽18とからなる。このうち、受槽17は、槽本体17Aが蓋17Bにより閉じられており、配管8に接続される配管19及び開閉弁20と、液面計21aとを有している。配管19は、一端側がポンプ12とフィルター3との間の管部分に接続し、他端側が蓋17Bに貫通した状態で槽内に組み込まれている。そして、管途中に設けられた開閉弁20を介し配管8を流れるエッチング液の一部を槽内に取り入れる。液面計21aは、受槽17内に入れられたエッチング液の高さを検出するものである。受槽18は、槽本体18Aが蓋18Bにより閉じられ、配管22及び開閉弁23と、ポンプ24と、内部ヒータ25と、液面計21aと同様な目的で設けられた液面計21bとを有している。配管22は、一端側が槽本体18Aの底面に設けられた出口に連結され、他端側が省力しているが、ポンプ12及びフィルター3を介して溢流堰7側まで延びている。そして、受槽18内のエッチング液は、内部ヒータ25で加温されており、配管22の途中に設けられた開閉弁23を開放し、ポンプ24を介し溢流堰7の側へ送り込まれる。

【0017】これに対し、再生処理槽16は、各受槽17、18との間が配管26、27及び開閉弁28、29を介して接続されており、純水及びフッ化水素用の供給口30と、ガス供給口31と、液面計21aと同様な目的で設けられた液面計21cと、加熱手段としての内部ヒータ32及び外部の加熱器33と、排ガス用出口及び該出口に接続している凝縮器35と、分析手段としての分析器36とを有している。

【0018】ここで、再生処理槽16は、槽本体16Aが蓋16Bにより閉じられており、蓋16Bに対し前記

した供給口30等が設けられている。内部のエッチング液は、配管37、ポンプ38、配管39、40とを介して循環され、この循環過程で内部ヒータ32と加熱器33により不図示の温度コントローラで制御された温度まで加温される。また、配管40から槽内に戻される際は、純水注入部41及びフッ化水素注入部42から配管43、開閉弁44、45、46等を介して配管40を流れる加温されたエッチング液中に純水とフッ化水素が予め設定された量及び形態で加えられる。なお、各注入部41、42は、例えば、フッ化水素がフッ化水素酸として付加される場合等、特に分ける必要はないものである。

【0019】ガス供給口31は、ガス注入部47から槽本体16Aの内底部側に不活性ガス又は水蒸気を送り込むものである。この形態では、蓋16Bに保持されて槽本体16A内の下部に垂下された導入管48を有し、導入管18に対し不活性ガス又は水蒸気がガス注入部47から配管49及び開閉弁50を介し槽内底部へ送り込まれるようにしている。凝縮器35は、再生処理槽16内において、高温エッチング液から水分が蒸発し、注入されるフッ化水素にて成形される四フッ化珪素、フルオロ珪酸等の珪素フッ化物を、前記の蒸気に同伴させて槽内からここに導き、液化するものである。分析器36は、凝縮器35内で生成した凝縮液中のフッ素を計測するものであり、この計測値がゼロ又は規定値以下になったことにより、エッチング液の再生処理の終了を確認するものである。

【0020】なお、配管関係の細部を述べておく。配管26は、一端側が槽本体17Aの底面に設けられた出口に接続され、他端側が蓋16Bの中央部に貫通した状態で槽内に導入されている。そして、受槽17内のエッチング液は、管途中に設けられた開閉弁28を介し槽本体16A内へ入れられる。配管27は、一端側が槽本体16Aの底面に設けられた出口に接続され、他端側が蓋18Bに貫通した状態で槽内に導入されている。そして、受槽16内の再生後のエッチング液は、管途中に設けられた開閉弁29を介し槽本体18A内へ入れられる。配管37は、槽本体16Aの底面に設けられた出口とポンプ38とを接続している。配管39は、ポンプ38と配管40との間に位置し、途中に加熱器33を介在した状態で設けられている。配管40は、一端側が蓋16Bの供給口30から槽内に導入され、他端側が配管39、43の対応端に連通している。配管43は、純水注入部41及びフッ化水素注入部42に対し開閉弁44、45を介し接続しており、純水とフッ化水素とを管内で合流し、その合流で混合したフッ化水素酸を開閉弁46を介し配管40内のエッチング液に入れる。配管49は、ガス注入部47と導入管48との間を接続し、開閉弁50を介して不活性ガス又は水蒸気を槽内底部へ送り込む。以上の各機器や配管類は、エッチング液として高温及び

高濃度の磷酸水溶液を用い、高純度の半導体を製造するものであるから、その材質としては、弗素樹脂、ポリプロピレンなど耐食性および耐久性に十分に富んだ材料を使用することはいうまでもない。

【0021】次に、以上のエッチング装置1の運転例を概説する。エッチング液としては磷酸水溶液が用いられる。このエッチング液は、エッチング槽2内に入れられて、例えば、158℃まで加温されて沸騰状態に保たれる。また、溢流堰7に溢流したエッチング液は、ポンプ12を介して配管8に抜き出し、フィルタ3にて異物を除去され、加熱器4にて当初の温度まで加温されてから、配管10を通じてエッチング槽2の底部に循環させる。なお、この循環では、水注入部13が温度コントローラ11の検出温度に基づいて駆動され、電磁弁等の開閉弁14を開閉制御しつつ補給用純水を配管10を流れるエッチング液に入れる。純水の補給量は、エッチング槽2内で蒸発した水分の量に相当する量である。半導体ウエハ6は、以上の操作によって循環系が安定したところで、不図示のホルダーに支持された状態で、エッチング槽2のエッチング液に浸漬されてエッチング処理される。

【0022】このような、エッチング処理の進行において、エッチング液中の珪素化合物が増加してきた時点で、循環再生経路部1Cは駆動される。ここでは、エッチング液の一部が配管8から配管19及び開閉弁20を介して受槽17に抜き入れられ、また、配管26及び開閉弁28を介して所定の量を再生処理槽16に貯める。その後、開閉弁28が閉じられ、再生処理槽16内のエッチング液について再生処理が行われる。この再生処理では、槽内のエッチング液が配管37、ポンプ38、配管39、49の経路で循環されつつ、内部ヒータ32及び外部の加熱器33により加温される。

【0023】そして、槽内に戻されるエッチング液には、純水及びフッ化水素が純水注入部41及びフッ化水素注入部42から配管43、開閉弁44、45、46等を介して配管40内のエッチング液中に（実質的にフッ化水素酸の形態にて）入れられる。また、槽内のエッチング液には、ガス注入部47から不活性ガス（又は水蒸気）が導入される。槽からの排ガスは凝縮器35において凝縮水となる。その中には、エッチング液に含まれた珪素化合物とフッ化水素との反応により形成される珪素フッ化物と未反応のフッ化水素とが含まれている。この凝縮液は、分析器36の計測部に導入され液中のフッ素濃度が分析されて、フッ素がゼロ又は規定値に達した段

階で再生処理を終了することになる。再生されたエッチング液は、受槽18内に配管27及び開閉弁29を介して移し換えられる。なお、再生処理槽16では、この移し換えが完了し開閉弁29を閉じた状態から、その間に受槽17に貯まったエッチング液について、上記した要領で次の再生操作が繰り返し行われる。受槽18内のエッチング液は、開閉弁23、配管22、ポンプ24を介して、エッチング槽2の溢流堰7に戻される。このようにエッチングと併行してエッチング液の循環再生を行うことにより、エッチング液の組成を一定に維持し、均一なエッチングを継続することができる。

【0024】なお、以上の説明において、循環再生経路部1Cはエッチング部1A及び循環経路部1Bと共にエッチング装置1の要素として説明したが、循環再生経路部1Cを独立に設置することは当然に可能である。その場合は、循環再生経路部1Cの再生処理槽16が再生処理装置となり、例えば、エッチング液を継続使用して再生処理が必要となった時点で、再生処理槽16にエッチング液を取り出し、一括して再生処理を行う。また、再生処理槽16にエッチング槽として必要な手段を付加し、エッチング槽と再生処理槽とを兼ねた装置とすることもできる。

【0025】次に、本発明の再生処理装置によるエッチング液の再生処理試験の一例を示す。窒化珪素膜のエッチングに使用された85%磷酸水溶液（Si濃度110mg/L）40Lに、10%HF水溶液400mLを加え、150mL/分の純水を加えながら、160℃に加熱した。所定時間毎に蒸発凝縮水100mLをサンプリングし、フッ素濃度（HF換算）を測定した。また、同時に磷酸50mLをサンプリングし、Si濃度とフッ素濃度（HF換算）を測定した。測定結果は表1に示す。なお、表1中、lはリットルである。

【0026】更に、再生処理後の磷酸の再生度を確認するため、再生磷酸を用いて窒化珪素膜/酸化珪素膜のエッチング処理を行い、新磷酸及び再生処理前の磷酸による同一条件でのエッチング処理の結果と比較した。その結果、表1に示した4時間以上の再生処理磷酸、即ち、凝縮水中のHF濃度が約20mg/L以下であれば、新磷酸と同程度のエッチング性能を有していることが確認された。その結果を表2に示す。なお、表2中、A、Uはオングストロームの略である。

【0027】

【表1】

表1

時間 (h)	凝縮水中のHF濃度 (mg/l)	磷酸中のHF濃度 (mg/l)	磷酸中のSi濃度 (mg/l)
1	1790	350	46
2	510	81	21
3	65	11	14
4	18	3	13
5	1	1	12
6	0	1	12

【0028】

【表2】

	酸化珪素膜 (A. U./m ²)	窒化珪素膜 (A. U./m ²)
使用済み磷酸	0	55
再生磷酸	1.6	57
新磷酸	1.7	57

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の再生処理装置によれば、直接、熱磷酸中の残留珪素分及びフッ素を測定することなく、工業的に容易に再生処理の終点管理を行うことができ、この再生処理装置を従来のエッチング装置と組み合わせ、エッチングと併行して再生処理を行い、エッチング精度及び稼働率の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したエッチング装置例を模式的に示す構成図である。

【図2】図1の再生処理装置側を模式的に示す構成図である。

【符号の説明】

1はエッチング装置

1Aはエッチング部

1Bは循環ろ過経路部

1Cは循環再生経路部

2はエッチング槽

3はフィルター

4、33は加熱器（加熱手段）

5は再生処理装置

6は半導体ウエハー

16は再生処理槽

17、18は受槽

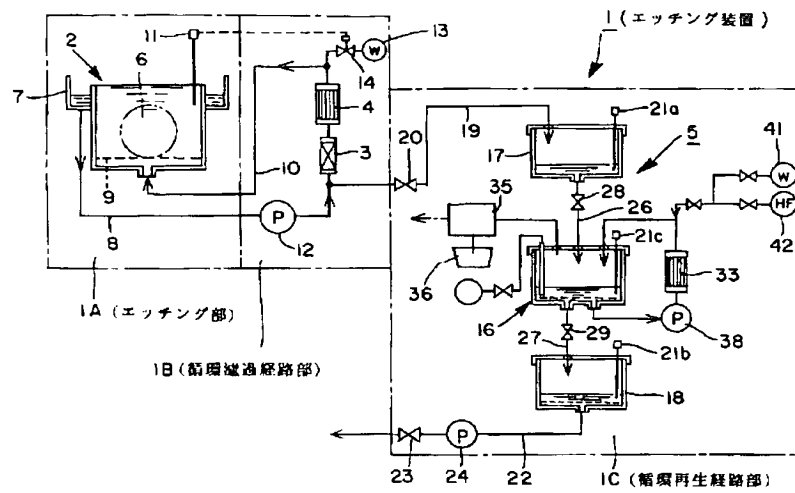
30は純水及びフッ化水素用の供給口（供給部）

31はガス供給口

35は凝縮器

36は分析器（分析手段）

【図1】



【図2】

